

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-345201

(43)Date of publication of application : 12.12.2000

(51)Int.Cl.

B22F 1/00

B22F 1/02

B22F 9/02

H01G 4/12

H01G 4/30

(21)Application number : 11-152755

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO
LTD

(22)Date of filing : 31.05.1999

(72)Inventor : SAKAGAMI TAKAHIKO
SASAKI TAKUYA

(54) COMPOSITE COPPER FINE POWDER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent occurrence of delamination and cracks during production of a large ceramic capacitor by allowing at least one selected from the oxides and multiple oxides of metallic elements to stick to the surfaces of metallic copper fine grains. SOLUTION: The oxides and multiple oxides are preferably the ones contg. at least one of metallic element belonging to the group 2 to 14 in the periodic table in the ranges of 12 to 42, 56 to 75 and 82 by the atomic numbers. The oxides are preferably the ones of metallic elements belonging to the group 2, Y, Zr, Mn, Al, Si or lanthanoide elements. Slurry in which metallic copper fine grains or metallic copper fine grains whose surface have been subjected to oxidation treatment are dispersed into a liq. is added with an aq. soln. contg. at least one selected from the group composed of the water soluble salt of metallic elements. Next, its pH is controlled with acid or alkali, and it is stuck to the surfaces of the metallic oxides or copper fine grains derived from the aq. soln.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-345201

(P 2000-345201A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 2 2 F	1/00	B 2 2 F	L 4K017
	1/02		D 4K018
	9/02		A 5E001
H 0 1 G	4/12 3 6 1	H 0 1 G	4/12 3 6 1 5E082
	4/30 3 0 1		4/30 3 0 1 C
審査請求 未請求 請求項の数 1 8		O L	(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-152755

(22) 出願日 平成11年5月31日 (1999. 5. 31)

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72) 発明者 坂上 貴彦

山口県下関市彦島西山町2-1-50 プレミ
ール彦島205

(72) 発明者 佐々木 卓也

山口県下関市彦島迫町6-6-18

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望稔 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合銅微粉末及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 積層セラミックコンデンサの内部電極材料として用いるのに適した特性を有しており、特に、熱収縮特性に優れている複合銅微粉末、そのような複合銅微粉末の製造方法を提供すること。

【解決手段】 金属銅微粒子表面に、金属元素の少なくとも1種を含む酸化物及び複合酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種が固着している複合銅微粉末、及びその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】金属銅微粒子表面に、金属元素の少なくとも 1 種を含む酸化物及び複合酸化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種が固着していることを特徴とする複合銅微粉末。

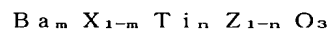
【請求項 2】酸化物及び複合酸化物が、原子番号が 12 ～ 42、56 ～ 75 及び 82 の範囲内で周期表の 2 ～ 14 族に属する金属元素の少なくとも 1 種を含む酸化物及び複合酸化物であることを特徴とする請求項 1 記載の複合銅微粉末。

【請求項 3】酸化物及び複合酸化物が、原子番号が 12 ～ 42、56 ～ 75 及び 82 の範囲内で周期表の 2 ～ 4 族、7 族、13 族及び 14 族に属する金属元素の少なくとも 1 種を含む酸化物及び複合酸化物であることを特徴とする請求項 2 記載の複合銅微粉末。

【請求項 4】酸化物が、周期表の 2 族に属する金属元素、Y、Zr、Mn、Al、Si 又はランタノイド元素の酸化物であることを特徴とする請求項 3 記載の複合銅微粉末。

【請求項 5】複合酸化物が、セラミックコンデンサの誘電体と同一組成の複合酸化物であることを特徴とする請求項 1 記載の複合銅微粉末。

【請求項 6】複合酸化物が、一般式



(式中、X は Sr、Ca、Mg 又は Pb であり、Z は Zr、Y、Sn 又は Ge であり、m は 0 ～ 1 の範囲内の値であり、n は 0 ～ 1 の範囲内の値である。) で示される複合酸化物であることを特徴とする請求項 1 記載の複合銅微粉末。

【請求項 7】金属銅微粒子表面に、請求項 6 記載の複合酸化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種、及請求項 1 ～ 4 の何れかに記載の酸化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種が固着していることを特徴とする請求項 1 記載の複合銅微粉末。

【請求項 8】金属銅微粒子の平均粒径が 3 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 の何れかに記載の複合銅微粉末。

【請求項 9】酸化物及び複合酸化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の合計固着量が金属銅微粒子の重量に対して 0.05 ～ 1.5 重量%であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 の何れかに記載の複合銅微粉末。

【請求項 10】請求項 1 ～ 9 の何れかに記載の複合銅微粉末からなる、セラミックコンデンサ用電極材料。

【請求項 11】セラミックコンデンサ用内部電極材料である、請求項 10 記載のセラミックコンデンサ用電極材料。

【請求項 12】セラミックコンデンサ用外部電極材料である、請求項 10 記載のセラミックコンデンサ用電極材料。

【請求項 13】金属銅微粒子又は表面を酸化処理した金

属銅微粒子が液中に分散しているスラリーに、金属元素の水溶性塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む水溶液を添加し、次いで酸もしくはアルカリで pH を調整して、該水溶性塩から誘導される金属酸化物及び／又は複合酸化物を該銅微粒子表面に固着させることを特徴とする複合銅微粉末の製造方法。

【請求項 14】金属銅微粒子又は表面を酸化処理した金属銅微粒子が液中に分散しているスラリーに、金属元素の水溶性塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む水溶液を添加し、次いで酸もしくはアルカリで pH を調整して、該水溶性塩から誘導される金属酸化物及び／又は複合酸化物を該銅微粒子表面に固着させ、洗浄し、乾燥させ、得られた金属酸化物及び／又は複合酸化物が固着している該銅微粒子を相互に又は他物体と衝突させて該銅微粒子の表面と該金属酸化物及び／又は複合酸化物との固着を増強させることを特徴とする請求項 13 記載の複合銅微粉末の製造方法。

【請求項 15】オングミル、ハイブリタイザー、メカノフュージョン、コートマイザー、ディスパーコート、ジェットマイザーのいずれかの装置を用いて、金属酸化物及び／又は複合酸化物が固着している銅微粒子を相互に又は他物体と衝突させて該銅微粒子の表面と該金属酸化物及び／又は複合酸化物との固着を増強させることを特徴とする請求項 14 記載の複合銅微粉末の製造方法。

【請求項 16】金属銅微粒子又は表面を酸化処理した金属銅微粒子の表面に、金属元素の少なくとも 1 種を含む酸化物及び複合酸化物の超微粒子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を付着させ、該超微粒子の付着している銅微粒子を相互に又は他物体と衝突させて該銅微粒子の表面に該超微粒子を固着させることを特徴とする複合銅微粉末の製造方法。

【請求項 17】金属元素の少なくとも 1 種を含む酸化物及び複合酸化物の超微粒子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を懸濁させた懸濁液と、金属銅微粒子又は表面を酸化処理した金属銅微粒子とを混合しながら加熱し、該懸濁液の媒体を除去して、該銅微粒子の表面に該超微粒子を付着させ、該超微粒子の付着している銅微粒子を相互に又は他物体と衝突させて該銅微粒子の表面に該超微粒子を固着させることを特徴とする複合銅微粉末の製造方法。

【請求項 18】オングミル、ハイブリタイザー、メカノフュージョン、コートマイザー、ディスパーコート、ジェットマイザーのいずれかの装置を用いて、超微粒子の付着している銅微粒子を相互に又は他物体と衝突させて該銅微粒子の表面に該超微粒子を固着させることを特徴とする請求項 16 又は 17 記載の複合銅の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、積層セラミックコンデンサの内部電極材料及び外部電極材料として用いる

のに適した特性を有しており、特に熱収縮特性に優れており、従って大型の積層セラミックコンデンサの製造においてデラミネーション、クラックの発生を防止でき、また厚みの薄いセラミック誘電体と内部電極とからなる小型多層の積層セラミックコンデンサを誘電特性、電気特性を損なうこと無しで製造することを可能とする複合銅微粉末及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】積層セラミックコンデンサは、セラミック誘電体と内部電極とを交互に層状に重ねて圧着し、焼成して一体化させたものであり、このような積層セラミックコンデンサの内部電極を形成する際には、内部電極材料である金属微粉末をペースト化し、該ペーストを用いてセラミック基材上に印刷し、該印刷した基材を複数枚重ねて加熱圧着して一体化した後、還元性雰囲気中で加熱焼成を行うのが一般的である。この内部電極材料として、従来は白金、パラジウムが使用されていたが、近時にはこれら白金、パラジウム等の貴金属の代わりにニッケル、銅等の卑金属を用いる技術が開発され、進歩してきている。

【0003】しかしながら、金属銅微粉末を用いた場合には、その粒径にもよるが600℃近傍より急激な熱収縮を引き起す傾向がある。積層セラミックコンデンサを作製する際の焼成温度は、セラミック誘電体の構成成分に依存して変化し、BaTiO₃やSrTiO₃等のペロブスカイト型複合酸化物をベースとし、これにガラス材料を添加したり、鉛、ストロンチウム、カルシウム等の酸化物粉添加したりして焼成温度を下げて1000℃程度で焼結できるような材料も開発されている。

【0004】セラミックコンデンサを製造する際の焼結温度を下げることであれば、これまでセラミックコンデンサの内部電極材料として用いていたニッケルよりも安価で導電性の高い銅を用いることができるようになる。また、銅電極材料を用いることにより、近年要求が高まっている高周波用途で低インダクタンスが実現できる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記のような理由により、積層セラミックコンデンサの製造に用いるペースト用の銅微粉末については、焼成の際のデラミネーションやクラックを抑制するためには、銅微粒子の急激な熱収縮開始温度をより高温側へシフトさせてセラミック基材の熱収縮曲線に近づけることが重要視される。

【0006】本発明は、積層セラミックコンデンサの内部電極材料として用いるのに適した特性を有しており、特に、セラミック基材の熱収縮曲線に近い熱収縮特性を有しており、従って大型の積層セラミックコンデンサの製造においてデラミネーション、クラックの発生を防止でき、また厚みの薄いセラミック誘電体と内部電極とからなる小型多層の積層セラミックコンデンサを誘電特

性、電気特性を損なうこと無しで製造することを可能とする複合銅微粉末を提供することを課題としている。また、本発明はそのような複合銅微粉末の製造方法を提供することを課題としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を達成するために鋭意研究を重ねた結果、金属銅微粒子表面に金属元素の酸化物及び／又は複合酸化物を固着させることにより上記の特性を有する複合銅微粉末が得られること、並びにそのような複合銅微粉末が湿式担持法、乾式担持法及び半乾式担持法の何れによっても製造できることを見だし、本発明を完成した。

【0008】即ち、本発明の複合銅微粉末は、金属銅微粒子表面に、金属元素、好ましくは原子番号が12～42、56～75及び82の範囲内で周期表の2～14族に属する金属元素の少なくとも1種を含む酸化物及び複合酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種が固着していることを特徴とする。

【0009】また、本発明の複合銅微粉末の製造方法は、金属銅微粒子又は表面を酸化処理した金属銅微粒子が液中に分散しているスラリーに、金属元素、好ましくは原子番号が12～42、56～75及び82の範囲内で周期表の2～14族に属する金属元素の水溶性塩からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む水溶液を添加し、次いで酸もしくはアルカリでpHを調整して、該水溶性塩から誘導される金属酸化物及び／又は複合酸化物を該銅微粒子表面に固着させることを特徴とする。

【0010】更に、本発明の複合銅微粉末の製造方法は、金属銅微粒子又は表面を酸化処理した金属銅微粒子の表面に、金属元素、好ましくは原子番号が12～42、56～75及び82の範囲内で周期表の2～14族に属する金属元素の少なくとも1種を含む酸化物及び複合酸化物の超微粒子からなる群より選ばれる少なくとも1種を付着させ、該超微粒子の付着している銅微粒子を相互に又は他物体と衝突させて該銅微粒子の表面に該超微粒子を固着させることを特徴とする。

【0011】また、本発明の複合銅微粉末の製造方法は、金属元素、好ましくは原子番号が12～42、56～75及び82の範囲内で周期表の2～14族に属する金属元素の少なくとも1種を含む酸化物及び複合酸化物の超微粒子からなる群より選ばれる少なくとも1種を懸濁させた懸濁液と、金属銅微粒子又は表面を酸化処理した金属銅微粒子とを混合しながら加熱し、該懸濁液の媒体を除去して、該銅微粒子の表面に該超微粒子を付着させ、該超微粒子の付着している銅微粒子を相互に又は他物体と衝突させて該銅微粒子の表面に該超微粒子を固着させることを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の複合銅微粉末において、金属銅微粒子表面に、金属元素、好ましくは原子番

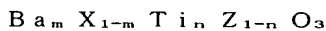
号が 12~42、56~75 及び 82 の範囲内で周期表の 2~14 族に属する金属元素の少なくとも 1 種を含む酸化物及び複合酸化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種が固着している、本発明の複合銅微粉末はセラミック基材の熱収縮曲線に近い熱収縮特性を有しており、従って大型の積層セラミックコンデンサの製造においてデラミネーション、クラックの発生を防止することができる。また、厚みの薄いセラミック誘電体と内部電極とからなる小型多層の積層セラミックコンデンサを誘電特性、電気特性を損なうこと無しで製造することが可能である。

【0013】本発明の複合銅微粉末を含有するペーストを内部電極の形成に用いて、小型多層の積層セラミックコンデンサを誘電特性、電気特性を損なうこと無しで製造するためには、好ましくは原子番号が 12~42、56~75 及び 82 の範囲内で周期表の 2~14 族に属する金属元素の少なくとも 1 種を含む酸化物及び複合酸化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種が固着している複合銅微粉末を用い、より好ましくは原子番号が 12~42、56~75 及び 82 の範囲内で周期表の 2~4

族、7 族、13 族及び 14 族に属する金属元素の少なくとも 1 種を含む酸化物及び複合酸化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種が固着している複合銅微粉末を用いる。

【0014】更に、周期表の 2 族に属する金属元素、Y、Zr、Mn、Al、Si 又はランタノイド元素の酸化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種が固着している複合銅微粉末及を用いることが好ましい。また、上記の複合酸化物として後記の複合酸化物を含めて種々のものが使用可能である。本発明の複合銅微粉末は、積層セラミックコンデンサの内部電極材料として用いる場合には、積層セラミックコンデンサの誘電体の組成と同一の組成を持つ複合酸化物が銅微粒子表面に固着しているものであることが好ましい。

【0015】本発明の複合銅微粉末においては、積層セラミックコンデンサの内部電極材料として用いる場合には、金属銅微粒子表面に、一般式



(式中、X は Sr、Ca、Mg 又は Pb であり、Z は Zr、Y、Sn 又は Ge であり、m は 0~1 の範囲内の値であり、n は 0~1 の範囲内の値である。) で示される複合酸化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種が固着していることが好ましく、それらの複合酸化物は 1 種単独で固着させても、2 種以上を併用して固着させてもよく、あるいはそれらの複合酸化物を主成分とし、添加成分として上記の種々の酸化物の少なくとも 1 種を用いて固着させてもよい。

【0016】上記の酸化物及び複合酸化物としては、例えば、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Y_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、

ZrO_2 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 Mn_3O_4 、 Nb_2O_5 、 BaTiO_3 、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 、 BaZrO_3 、 CaZrO_3 、 SrZrO_3 、 $(\text{Mg}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Ba}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 、 PbTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Pb}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ 、 MgAl_2O_4 、 BaTi_4O_9 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Er_2O_3 、 Ho_2O_3 等を挙げることができ、それらは混合物として用いることも出来る。更にこれらの酸化物及び／又は複合酸化物は Nb、W、La、Y、Mo 等の金属の酸化物でドーパされていてもよい。

【0017】本発明の複合銅微粉末においては、該複合銅微粉末を積層セラミックコンデンサの内部電極を形成するペーストに用いる場合には微細である方が微細な電極を形成できるので望ましく、具体的には SEM 観察による銅微粉末の平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。金属微粉末は、一般的には、微細になればなるほど熱収縮を起こし易いが、本発明の複合銅微粉末においては、微細になっても熱収縮防止効果が発揮されるので、その効果はますます顕著となる。

【0018】また、これらの酸化物及び複合酸化物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の合計固着量は銅微粉末の重量に対して好ましくは 0.05~15 重量%、より好ましくは 0.5~13 重量%、更に好ましくは 1~10 重量%である。合計固着量が 0.05 重量%未満の場合には、酸化物及び／又は複合酸化物の固着によって達成される効果が不十分となる傾向があり、逆に 15 重量%を越える場合には、そのような複合銅微粉末を積層セラミックコンデンサの内部電極材料として使用したときに、コンデンサの誘電特性に悪影響を及ぼす傾向がある。

【0019】本発明の複合銅微粉末の製造方法で用いる銅微粒子又は表面を酸化処理した銅微粒子は、機械的粉砕法、アトマイズ法、電解析出法、蒸発法、湿式還元法等の何れの方法によって得られたものであってもよい。本発明の複合銅微粉末を積層セラミックコンデンサの内部電極を形成するペーストに用いる場合には、その製造に用いる銅微粒子の平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0020】本発明の複合銅微粉末は湿式担持法又は乾式担持法によって、或いは金属酸化物又は複合酸化物の超微粒子の水性懸濁液を金属銅微粒子に担持させて乾燥する半乾式担持法によって製造することができる。湿式担持法に従って実施する場合の本発明の複合銅微粉末の製造方法においては、金属銅微粒子又は表面を酸化処理した金属銅微粒子が液中に分散しているスラリーに、金属元素、好ましくは原子番号が 12~42、56~75 及び 82 の範囲内で周期表の 2~14 族に属する金属元素の水溶性塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を

含む水溶液を添加し、次いで酸もしくはアルカリで pH を調整して、該水溶性塩から誘導される金属酸化物及び／又は複合酸化物を該銅微粒子表面に固着させる。

【0021】湿式担持法に従って実施する場合の本発明の複合銅微粉末の製造方法で用いる上記の水溶性塩は水溶性であるが、水不溶性の酸化物又は複合酸化物に転化できるものであれば特に制限されない。例えば、これらの金属元素のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、蔞酸塩、酸化物や、アルミン酸、ケイ酸等のアルカリ金属塩等を用いることができる。

【0022】湿式担持法に従って実施する場合の本発明の複合銅微粉末の製造方法においては、pH を調整するために酸を用いるかアルカリを用いるかは上記の水溶性塩の種類に応じて変化するが、用いる酸又はアルカリの種類については特に限定されない。例えば、下記の水溶性塩を用いて括弧内の酸化物を生成させる場合には水酸化ナトリウム水溶液を使用することができる。硫酸チタン (TiO_2)、硫酸マンガン (MnO_2)、塩化クロム (Cr_2O_3)、塩化イットリウム (Y_2O_3)、塩化酸化ジルコニウム (ZrO_2)。また、下記の水溶性塩を用いて括弧内の酸化物を生成させる場合には希硫酸を使用することができる。アルミン酸ナトリウム (Al_2O_3)、ケイ酸ナトリウム (SiO_2)。上記のように pH を調整することにより、上記の水溶性塩が酸化物や複合酸化物に転化して銅微粒子表面に析出し、固着して本発明の複合銅微粉末となる。

【0023】湿式担持法に従って実施する場合の本発明の複合銅微粉末の製造方法は、上記の処理工程及びその後の洗浄、乾燥工程で構成されていてもよいが、上記の湿式担持法により銅微粒子表面に上記の水溶性塩から誘導される金属酸化物及び／又は複合酸化物を固着させ、洗浄し、乾燥させた後、追加の工程として、該酸化物及び／又は複合酸化物の固着している銅微粒子を、例えば、オングミル、ハイブリタイザー、メカノフュージョン、コートマイザー、ディスパーコート、ジェットマイザーのいずれかの装置で処理することにより、相互に又は他物体と衝突させて該銅微粒子の表面とその表面に存在する酸化物及び／又は複合酸化物との固着強度を更に改善することができる。

【0024】乾式担持法に従って実施する場合の本発明の複合銅微粉末の製造方法においては、金属銅微粒子又は表面を酸化処理した金属銅微粒子の表面に、金属元素、好ましくは原子番号が 12～42、56～75 及び 82 の範囲内で周期表の 2～14 族に属する金属元素の少なくとも 1 種を含む酸化物及び複合酸化物の超微粒子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を付着させ、該超微粒子の付着している銅微粒子を相互に又は他物体と衝突させて該銅微粒子の表面に該超微粒子を固着させることができる。

【0025】乾式担持法に従って実施する場合の本発明

の複合銅微粉末の製造方法で用いる金属銅微粒子又は表面を酸化処理した金属銅微粒子は、本発明の複合銅微粉末を積層セラミックコンデンサの内部電極を形成するためのペーストとして用いる場合には、平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。また、酸化物、複合酸化物の超微粒子は、粒径が小さいほど少量で均一に固着させることができるので、平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。

【0026】金属銅微粒子又は表面を酸化処理した金属銅微粒子の表面に酸化物、複合酸化物の超微粒子を固着させる方法としては、該金属銅微粒子と該酸化物、複合酸化物の超微粒子とを混合し、その後、該超微粒子の付着している銅微粒子を相互に又は他物体と衝突させて該銅微粒子の表面に該超微粒子を固着させることもできる。その他の方法としては、オングミル、ハイブリタイザー、メカノフュージョン、コートマイザー、ディスパーコート、ジェットマイザー等の装置中に該銅微粒子と該酸化物や複合酸化物の超微粒子とを装入し、混合と固着とを同時に実施することもできる。

【0027】半乾式担持法に従って実施する場合の本発明の複合銅微粉末の製造方法においては、金属元素、好ましくは原子番号が 12～42、56～75 及び 82 の範囲内で周期表の 2～14 族に属する金属元素の少なくとも 1 種を含む酸化物及び複合酸化物の超微粒子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を懸濁させた懸濁液と、金属銅微粒子又は表面を酸化処理した金属銅微粒子とを混合しながら加熱し、該懸濁液の媒体を除去して、該銅微粒子の表面に該超微粒子を付着させ、該超微粒子の付着している銅微粒子を相互に又は他物体と衝突させて該銅微粒子の表面に該超微粒子を固着させることができる。

【0028】上記の半乾式担持法で用いる金属銅微粒子又は表面を酸化処理した金属銅微粒子、並びに酸化物及び複合酸化物の超微粒子は上記の乾式担持法で用いるものと同一でよい。また、超微粒子を懸濁させる媒体は特に限定されず、一般的には水、酸性水溶液、塩基性水溶液、アルコール、有機溶媒等を用いることができる。この製造方法においては所定固形分濃度の懸濁液を調製して用いても、或いは、市販品のシリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル、チタン酸バリウムゾル等を用い、必要に応じて希釈などを行って濃度を調整して用いてもよい。

【0029】以下に、実施例、比較例及び製造例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる事例に限定されるものではない。

実施例 1～8

銅微粉末 (三井金属鉱業株式会社製 1050Y、平均 1 次粒径約 $0.5\mu\text{m}$) 500g と、超微粒のアルミナ

(日本アエロジル社製酸化アルミニウムC、平均1次粒径13nm)、酸化珪素(日本アエロジル社製300CF、平均1次粒径7nm)、酸化イットリウム(シーアイ化成社製、平均1次粒径10nm)、酸化マグネシウム(宇部マテリアル社製100A、平均1次粒径10nm)、チタン酸バリウム(チタニウムプロポキシドとバリウムプロポキシドを用いてゾルゲル法により調製、平均1次粒径30nm)、又は酸化チタン(日本アエロジル社製P25、平均1次粒径13nm)のうちのいずれか25g(銅微粉末に対する混合率5重量%)又は5g(銅微粉末に対する混合率1重量%)とを15分間攪拌混合した。これにより表面に上記の各超微粒子の何れかが付着している銅微粒子を得た。更にこれをハイブリタイザー(奈良機械製作所製)に投入し、8000rpmで5分間循環させて、銅微粒子表面に上記の各超微粒子の何れかが固着された複合銅微粉末を得た。

【0030】得られた各々の複合銅微粉末においては、金属銅微粒子表面に各超微粒子が固着されているので、*

第 1 表

	フェレ径 (μm)	酸化物 の種類	固着量 重量%	熱 収 縮 率 (%)			
				400℃	600℃	800℃	1000℃
実施例 1	0.50	Al_2O_3	5	-0.30	-0.45	-0.60	-6.05
実施例 2	0.50	Al_2O_3	1	-0.50	-0.72	-1.55	-10.3
実施例 3	0.50	SiO_2	5	-0.25	-0.50	-1.20	-7.50
実施例 4	0.50	SiO_2	1	-0.48	-0.80	-2.32	-13.5
実施例 5	0.50	Y_2O_3	5	-0.30	-0.47	-0.82	-8.20
実施例 6	0.50	MgO	5	-0.58	-0.55	-0.43	-0.38
実施例 7	0.50	BaTiO_3	5	-0.55	-0.53	-0.72	-2.30
実施例 8	0.50	TiO_2	5	-0.53	-1.20	-6.23	-13.0
比較例 1	0.50	—	—	-0.60	-5.00	-12.5	—

【0033】第1表のデータから明らかなように、実施例1～8の本発明の複合銅微粉末は、比較例1の未処理の銅微粉末と比較して、高温での熱収縮率が極めて小さくなっている。

【0034】実施例9

実施例1で用いたハイブリタイザー(奈良機械製作所製)の代わりにメカノフュージョン(ホソカワミクロン製)を用い、3000rpmで30分間循環させた以外は実施例1と同様にして、銅微粒子表面にアルミナ超微粒子が固着された複合銅微粉末を得た。

【0035】得られた該複合銅微粉末においてはアルミナ超微粒子が固着されているので、水中に投入して攪拌してもアルミナ超微粒子が剥離・浮遊することはなかった。またアルミナ超微粒子が固着された該複合銅微粉末は、SEM観察の結果、表面にアルミナ超微粒子が均一

*水中に投入して攪拌しても各超微粒子が剥離・浮遊することはなかった(単に攪拌しただけのものでは各超微粒子が浮遊して水が白濁した)。また各超微粒子が固着された該複合銅微粉末は、SEM観察の結果、表面に各超微粒子が均一に固着されていること、及び粒径はほとんど変化していないことが確認された。

【0031】上記の実施例1～8で得られた複合銅微粉末を熱機械分析装置(セイコー電子工業製TMA/SS6000)を用いて窒素ガス雰囲気中、昇温速度10℃/分で熱収縮率を測定した。それらの結果は第1表に示す通りであった。なお、比較例1として未処理銅微粉末(三井金属鉱業株式会社製1050Y、平均1次粒径約0.5 μm)についても同様にして熱収縮率を測定した。その結果も第1表に示す。なお、比較例1では900℃を超えた時点より銅微粉末の溶融が始まったためその時点で昇温を中断し、熱収縮率を測定したところ、-15%であった。

【0032】

に固着されていること、及び粒径はほとんど変化していないことが確認された。

【0036】実施例10～12

銅微粉末(三井金属鉱業株式会社製1050Y、平均1次粒径約0.5 μm)500gと、超微粒のチタン酸ストロンチウム(ゾルゲル法によって調製、平均1次粒径10nm)、チタン酸バリウムストロンチウム($\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$) (ゾルゲル法によって調製、平均1次粒径10nm)、又はジルコニア酸カルシウム(ジルコニウムプロポキシド及びジプロポキシカルシウムを用いてゾルゲル法によって調製、平均1次粒径30nm)のうちのいずれか5g(銅微粉末に対する混合率1重量%)とを15分間攪拌混合した。これにより表面に上記の各超微粒子の何れかが付着している銅微粒子を得た。更にこれをハイブリタイザー(奈良機械製作所製)に投入し、8

000rpmで5分間循環させて、銅微粒子表面に上記の各超微粒子の何れかが固着された複合銅微粉末を得た。

【0037】得られた各々の複合銅微粉末においては、金属銅微粒子表面に各超微粒子が固着されているので、水中に投入して攪拌しても各超微粒子が剥離・浮遊することはなかった。また、各超微粒子が固着された該複合銅微粉末は、SEM観察の結果、表面に各超微粒子が均一に固着されていること、及び粒径はほとんど変化していないことが確認された。更に、実施例10～12の本発明の複合銅微粉末は実施例7とほぼ同じような熱収縮率を示した。

【0038】製造例1

銅微粉末（三井金属鉱業株式会社製1050Y、平均1次粒径約1μm）100gを純水1リットル中に加え、攪拌してスラリー化した。30分間攪拌した後、過酸化水素水100gを一括添加した。反応が終了して泡がなくなった時点で攪拌を停止し、濾過し、乾燥して、表面を酸化処理した銅微粉末を得た。得られた銅微粒子のSEM観察による平均粒径（フェレ径）は1μmであつた。

【0039】実施例13

製造例1で製造した表面酸化処理銅微粉末100gを純水1リットル中に加え、攪拌してスラリー化し、60℃に加熱し、この温度に保持した。該スラリーに硫酸チタン（Ti：5重量%品）19.2gを一括添加し、水酸化ナトリウム水溶液（NaOH：1N）を添加してpHを8に調整した。そのまま1時間攪拌した後、濾過し、乾燥してTiO₂が固着している複合銅微粉末を得た。

【0040】実施例14

製造例1で製造した表面酸化処理銅微粉末100gを純水1リットル中に加え、攪拌してスラリー化し、60℃に加熱し、この温度に保持した。次いで該スラリーに、ケイ酸ナトリウム（水ガラス）6.5gを60mlの純水に溶解した水溶液を一括添加し、希硫酸を添加してpHを6に調整した。そのまま1時間攪拌した後、濾過し、乾燥してSiO₂が固着している複合銅微粉末を得た。

【0041】実施例15

製造例1で製造した表面酸化処理銅微粉末100gを純水1リットル中に加え、攪拌してスラリー化し、60℃に加熱し、この温度に保持した。該スラリーに、塩化イットリウム3.5gを50mlの純水に溶解した水溶液を一括添加し、水酸化ナトリウム水溶液（NaOH：1N）を添加してpHを6に調整した。そのまま1時間攪拌した後、濾過し、乾燥してY₂O₃が固着している複合銅微粉末を得た。

【0042】実施例16

製造例1で製造した表面酸化処理銅微粉末100gを純水1リットル中に加え、攪拌してスラリー化し、60℃

に加熱し、この温度に保持した。該スラリーに、塩化酸化ジルコニウム3.5gを50mlの純水に溶解した水溶液を一括添加し、水酸化ナトリウム水溶液（NaOH：1N）を添加してpHを6に調整した。そのまま1時間攪拌した後、濾過し、乾燥してZrO₂が固着している複合銅微粉末を得た。

【0043】実施例17

製造例1で製造した表面酸化処理銅微粉末100gを純水1リットル中に加え、攪拌してスラリー化し、60℃に加熱し、この温度に保持した。該スラリーに、硫酸マンガン15.7gを100mlの純水に溶解した水溶液を一括添加し、水酸化ナトリウム水溶液（NaOH：1N）を添加してpHを8に調整した。そのまま1時間攪拌した後、濾過、乾燥してMnO₂が固着している複合銅微粉末を得た。

【0044】実施例18

製造例1で製造した表面酸化処理銅微粉末100gを純水1リットル中に加え、攪拌してスラリー化し、60℃に加熱し、この温度に保持した。該スラリーに、アルミン酸ナトリウム5.5gを100mlの純水に溶解した水溶液を一括添加し、希硫酸を添加してpHを8に調整した。そのまま1時間攪拌した後、濾過し、乾燥してAl₂O₃が固着している複合銅微粉末を得た。

【0045】実施例19

シリカゾル（日産化学社製、スノーテックスO、平均1次粒径約10nm）を水で1/20に希釈した溶液（シリカ含有量10g/l）2.5リットルに、銅微粉末（三井金属鉱業株式会社製1050Y、平均1次粒径約0.5μm）500gを入れ、加熱しながら良く攪拌した。水分は徐々に気化し、最後に乾燥粉体が得られた。これをハイブリタイザー（奈良機械製作所製）に投入し、8000rpmで5分間循環させて、銅微粒子表面にシリカ超微粒子が固着された複合銅微粉末を得た。

【0046】実施例13～19で得られた本発明の複合銅微粉末においては、SEM観察の結果、表面にシリカ超微粒子が均一に固着されていること、及び粒径はほとんど変化していないことが確認された。得られた各複合銅微粉末においては超微粒子が固着されているので、水中に投入して攪拌しても超微粒子が剥離・浮遊することはなかった。また、各複合銅微粉末は、固着している金属酸化物の種類に応じて実施例1～6、8と類似の熱収縮率を示した。

【0047】

【発明の効果】上記のように本発明による複合銅微粉末は、急激な熱収縮開始温度が1000℃付近にシフトしており、積層コンデンサの内部電極形成用途に極めて好適である。即ち、セラミック基材の熱収縮曲線に近い熱収縮特性を有しており、従って大型の積層セラミックコンデンサの製造においてデラミネーション、クラックの発生を防止でき、また厚みの薄いセラミック誘電体と内

部電極とからなる小型多層の積層セラミックコンデンサを誘電特性、電気特性を損なうこと無しで製造することが可能となる。また、銅電極材料を用いることによ *

*り、近年要求が高まっている高周波用途で低インダクタンスが実現できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K017 AA06 BA05 BB01 BB09 BB11
BB12 BB16 DA01 EA02
4K018 BA02 BB04 BC15 BC18 BC28
BD04 KA33
5E001 AA01 AB03 AC09 AE01 AE02
AE03 AH01 AJ01
5E082 AB03 BC33 EE04 EE26 EE27
EE35 EE45 FF05 FG06 FG26
FG46 PP03 PP09